

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004158974

WPI Acc No: 1984-304513/ **198449**

XRAM Acc No: C84-129896

**Tetracarboxylic acid prepn. - by oxidn. of hydroxy-dicyclopentadiene with nitric acid at specified oxygen partial pressure**

Patent Assignee: JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD (JAPS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 59190945	A	19841029	JP 8364585	A	19830414	198449 B
JP 90031681	B	19900716	JP 8364585	A	19830414	199032

Priority Applications (No Type Date): JP 8364585 A 19830414

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 59190945	A	3		

Abstract (Basic): JP 59190945 A

The process involves oxidn. of hydroxy- dicyclopentadiene with nitric acid. The partial pressure of oxygen in the reaction system is kept higher than 0.5 kg/sq.cm.G.

ADVANTAGE - The volume of NO<sub>x</sub> gas generated and the volume of nitrogen acid consumed can be markedly reduced, and thus the prod. yield can be improved.

In an example, 2 litre capacity stainless-steel reaction vessel was charged with 1400 g. 70 wt.% nitric acid and 0.28 g. ammonium metavanadate. The reaction mixt. was heated to 50 deg.C., and oxygen at a pressure of 5 kg/sq.cm.G. blown through. Then, the reaction vessel was supplied with hydroxy-dicyclopentadiene at 100 g/hr. while allowing the reaction soln. to be circulated to keep the temp. of the reaction soln. at 60 deg.C. After supplying hydroxydicyclopentadiene for 2 hrs., the reaction was continued for a further 6 hrs. The concn. of nitric acid in the reaction soln. was 51 wt.%. The reaction soln. was concd. to 800 g., and was left to stand at 20 deg.C. for 16 hrs. The resulting 2,3,5-tricarboxy- cyclopentyl acetic acid was washed with methyl isobutyl ketone to give 210 g. white powder.

0/0

Title Terms: TETRA; CARBOXYLIC; ACID; PREPARATION; OXIDATION; HYDROXY; DI; CYCLOPENTADIENE; NITRIC; ACID; SPECIFIED; OXYGEN; PRESSURE

Derwent Class: E15

International Patent Class (Additional): C07C-051/27; C07C-061/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E10-C02B

Chemical Fragment Codes (M3):

\*01\* G037 G553 J0 J014 J1 J153 J171 M280 M311 M321 M342 M372 M391 M415  
M510 M520 M530 M541 M720 M903 N204 N209 N213 N221 N309 N341 N411  
N421 N513 N520 N522

Derwent Registry Numbers: 1724-S; 1779-S

⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭59-190945

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 C 61/06  
51/275

識別記号

厅内整理番号  
8318-4H

④ 公開 昭和59年(1984)10月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑥ テトラカルボン酸の製造方法

⑦ 特 願 昭58-64585

⑧ 出 願 昭58(1983)4月14日

⑨ 発明者 岡仁志

東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑩ 発明者 藤原秀悦

東京都中央区築地二丁目11番24

号日本合成ゴム株式会社内

⑪ 発明者 吉田淑則

東京都中央区築地二丁目11番24  
号日本合成ゴム株式会社内

⑫ 出願人 日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地二丁目11番24  
号

⑬ 代理人 弁理士 川北武長

明細書

1. 発明の名称

テトラカルボン酸の製造方法

2. 特許請求の範囲

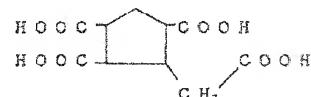
(1) ヒドロキシージシクロベンタジエンを硝酸により酸化してテトラカルボン酸を製造する方法において、反応系の酸素分圧を 0.5 kg/cm<sup>2</sup> 以上に保つことを特徴とするテトラカルボン酸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、テトラカルボン酸の製造方法に関するもので、特にヒドロキシージシクロベンタジエンからテトラカルボン酸である 2, 3, 5-トリカルボキシシクロベンチル酢酸 (TCA と略称する) を効率よく製造する方法に関するものである。

一般にテトラカルボン酸は、ポリアミドまたはポリイミドの原料として、またエポキシ樹脂の硬化剤その他として有用であり、具体的にはビロメリット酸等の芳香族テトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸がよく

く知られており、また前記 TCA は、次の構造式で示される脂環族テトラカルボン酸である。



この TCA の製造方法としては、工業的に安価に得られるジシクロベンタジエンをオゾン分解し、更に過酸化水素により酸化する方法 (英國特許第 872, 355 号明細書または J. Org. Chem., 第 28 卷, 10 号, 2537 ~ 2541 頁, 1963 年参照)、またはジシクロベンタジエンを水和して得られるヒドロキシージシクロベンタジエン (以下、H-DCA と略称する) を硝酸酸化する方法 (ドイツ特許第 1,078,120 号明細書参照) が知られているが、前者の場合にはオゾン分解する際に爆発性の高いオゾニドを生成するために工業的規模の生産では危険性が大きく、また後者の場合は、酸化反応時に加える H-DCA の

(1)

(2)

供給量を調整することによって、比較的容易に反応制御が行えるという反面、反応時に多量の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) ガスが発生するために、その回収および処理が繁雑であるという欠点があった。

本発明考らは、H-DCPから硝酸蒸化によって TCA を製造する際に生成する  $\text{NO}_x$  を低減することを目的として、研究研究を重ねた結果、反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上に保ちながら反応させることにより、発生する  $\text{NO}_x$  ガスの量を著しく減少することができ、さらにそのために硝酸の消費量をも著しく少なくてできること、そのうえに、生成 TCA を晶析単離する際の収率が向上することを見い出し、本発明に到達した。

本発明は、ヒドロキシジクロベンタジエンを硝酸により酸化してテトラカルボン酸を製造する方法において、反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上に保つことを特徴とする。

本発明における使用原料である H-DCP は、通常、ジクロベンタジエンと水とを硫酸、酸性陽イオン交換樹脂等の触媒の存在下で反応させる

ことによって得られる。

また酸化剤である硝酸は、通常 30 重量% 以上、好ましくは 40 ~ 90 重量% の濃度のものが用いられる。

本発明における反応は、発熱反応であるため、硝酸中に H-DCP を滴下し、徐然を行いながら反応させるのが一般的である。反応温度は一般に  $20 \sim 80^\circ\text{C}$  、特に  $40 \sim 60^\circ\text{C}$  の範囲が好ましい。反応温度が高すぎると副生物を多量に生じるので好ましくなく、また低すぎると反応速度が遅く、酸化に誘導期を生じる恐れがある。上記反応における触媒としては、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、亜硝酸ソーダ、硝酸銅等の金属塩が好ましく、これらは H-DCP に対して一般に 0.01 モル% ～ 0.1 モル% 用いられるが、無触媒でも可能である。

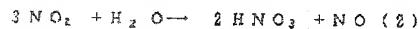
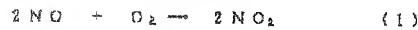
本発明においては、上記反応系の酸素分圧を  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上に保持する。具体的には酸素源である酸素または空気を酸化反応器供給して酸素分圧が  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上になるように昇圧し、反応

(3)

(4)

を開始する。酸素分圧は  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上であれば高いほど好ましいが、安全性の面から  $5.0 \text{ kg/cm}^2$  以下とすることが好ましい。酸素分圧が  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  に達しないと、反応の際の  $\text{NO}_x$  ガス抑制効果が充分に得られない。反応に際しては、一定時間毎に生成する  $\text{CO}_2$  ガスおよび  $\text{NO}_x$  ガスを抜き出し、その都度、酸素または空気を補給し、酸素分圧を  $0.5 \text{ kg/cm}^2$  以上に保持する。これらの操作は自動的に行なうことができる。

上記のように酸素分圧を一定値以上に保って反応を行なうことにより、常圧 (開放系) で反応を行なう場合に比較して、発生する  $\text{NO}_x$  ガスが著しく減少する。これは、次式 (1) 、(2) に示すように発生した  $\text{NO}$  が酸化されて硝酸を再生成するからである。このため、反応で消費する硝酸の量も減少することができる。



得られた反応液から TCA を回収する方法としては、例えば反応液をそのまま、もしくは濃縮し

た後冷却し、晶析する TCA を得る方法があるが、その際酸素分圧を一定値以上に保って反応を行うと、反応液中の硝酸濃度を高く保つことができ、溶解度の点から晶析単離する際の TCA の収率を向上させることができる。また、反応液から硝酸を留去した後、メタノールによってメチルエステル化し、TCA のメチルエステルとして回収することも可能である。

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に制約されるものではない。

#### 実施例 1

2 L のステンレス (SUS 316) 製の反応器に 70 重量% 硝酸  $1400 \text{ g}$  およびメタバナジン酸アンモニウム  $0.28 \text{ g}$  を仕込み、 $50^\circ\text{C}$  で昇温後、酸素を吹き込んで  $5 \text{ kg/cm}^2$  まで昇圧した。次に反応器内に H-DCP を  $100 \text{ g}$  / 時で供給すると共に、反応液を循環させ、該循環液を冷却しながら、反応器内の温度を  $60^\circ\text{C}$  に保った。2 時間 H-DCP を供給した後、さらに 6 時間反応

(5)

(6)

で生成するガスが出なくなるまで反応を続けた。その間に発生するガスは定期的に抜き出し、その都度、酸素を吹き込んで 5 kg/cm<sup>2</sup>まで昇圧した。

反応器から抜き出したガスを全量捕集し、分析を行った結果を第 1 表に示した（ただし、酸素の分析値は除く）。なお、反応後の反応液中の硝酸濃度は 5.1 質量% であった。さらに反応液を 80.0 g まで濃縮し、20°C で 16 時間静置して、晶析した TCA を、メチルイソブチルケトンで洗浄し、乾燥して TCA の白色粉末 21.0 g を得た。

#### 実施例 2

酸素分圧を 0.8 kg/cm<sup>2</sup> で反応を行う以外は、実施例 1 と同様に反応を行なった。その間、発生したガスを全量捕集し、分析を行った。結果を第 1 表に示した。なお反応後の反応液中の硝酸濃度は 4.5 質量% であった。さらに反応液を 80.0 g まで濃縮し、実施例 1 と同様に晶析精製を行って TCA の白色粉末 19.5 g を得た。

#### 比較例 1

常圧近くの酸素分圧 0.2 kg/cm<sup>2</sup> で反応を行な

う以外は、実施例 1 と同様に反応を行なった。その間、発生したガスを全量捕集し、分析を行った結果を第 1 表に示した。なお、反応後の反応液中の硝酸濃度は 3.6 質量% であった。さらに反応液を 80.0 g まで濃縮し、実施例 1 と同様に晶析、精製を行って TCA の白色粉末 16.5 g を得た。

第 1 表

発生ガス種類	実施例 1	実施例 2	比較例 1
CO	0.13	0.12	0.10
CO <sub>2</sub>	0.85	0.87	0.88
NO <sub>2</sub>	0.25	0.25	2.50
NO	0.12	0.50	1.40
N <sub>2</sub> O	0.60	0.65	0.70
N <sub>2</sub>	0.47	0.50	0.55

\*表中の数値は、原料 H-DCP に対するモル比を示す。

上記結果から明らかのように、本発明方法は、従来法に較べて生成する NO<sub>x</sub> 量が著しく少なく、

(7)

(8)

また反応後の硝酸濃度が高いため、硝酸の使用量も少なく、更に晶析精製して得られる TCA の收率が高いことがわかる。

代理人 弁理士 川北武長

(9)